

REFORMING DEVICE FOR METHANOL

Patent Number: JP3199102  
Publication date: 1991-08-30  
Inventor(s): YAMAMOTO KAZUO  
Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEM CO INC  
Requested Patent: JP3199102  
Application Number: JP19890338284 19891228  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B3/32; B01J23/80  
EC Classification:  
Equivalents: JP2773334B2

Abstract

PURPOSE: To facilitate operation and the maintenance and inspection of device and equipment at the time of reforming a methanol-water mixed vapor in the presence of a catalyst with a combustion gas by controlling the reforming temp. with the control of the temp. of the reheated combustion gas.  
CONSTITUTION: The preheated raw material of a methanol-water liq. mixture is introduced into a raw material evaporator 2 through a passage 13 and a liq. mixture header 3, heated by a high temp. combustion gas, vaporized, passed through a raw gas header 4 and separated into a passage 14 and a passage 15. The raw gas in the passage 14 is introduced into a raw gas superheater 5, heated by the combustion reheated to an optimum temp. by a combustion gas generator 10 and superheated. The superheated gas is joined to the raw gas from the passage 15 and a flow control valve A and mixed or the superheated gas is adjusted to an optimum temp. for the reforming reaction without being joined and introduced into a reforming reaction tube 6 through a raw gas mixture inlet header 7 to cause a reforming reaction, and the gaseous reaction product is obtained.



① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A) 平3-199102

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup> C 01 B 3/32 識別記号 庁内整理番号 ③ 公開 平成3年(1991)8月30日

B 01 J 23/80 A 9041-4C M 8017-4C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 メタノール改質反応装置

② 特 願 平1-338284

② 出 願 平1(1989)12月28日

② 発 明 者 山 本 和 夫 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社

⑦ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑦ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

メタノール改質反応装置

## 2. 特許請求の範囲

メタノールと水の混合蒸気を触媒の存在下

で発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

装置において、発生したメタノール改質反応

煤油によってなされる。熱媒油を用いる加熱方

ち、反応管の加熱は、触媒管の外側を流れる熱

れはならない。通常一般に、反応熱の供給、即

ち、反応管を外部より加熱する方法で供給しなけ

り、改質反応に要する熱量は、触媒が充填され

メタノールの改質(分解)反応は吸熱反応であ

CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> - 14.8kcal/mole

CO + H<sub>2</sub>O ⇌ CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + 2H<sub>2</sub> - 23.5kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

CH<sub>3</sub>OH ⇌ CO + H<sub>2</sub>O - 8.7kcal/mole

酸が1/10以下と極めて小さく、伝熱効率、および、負荷追従性の点でより高温の燃焼ガスが必要となる。触媒体である燃焼ガスの温度を高くすると、より耐熱性に優れた触媒が必要となる。既に、白金等の貴金属を有効成分とする耐熱性触媒に関する提案もなされているが、極めて高温で、しかも、副反応生成物(COガス)が多いと言った欠点がある。

一方、既に、メタノール改質触媒として實用されている銅系触媒は、低温で高活性で、副反応生成物が少なく、触媒寿命が長く、しかも、安価であり工業用触媒として理想的なものであるが、耐熱性が低いと言った特徴・特長を有している。この対策として、例えば、①耐熱性の異なる触媒(300℃、520℃)を充填した反応器を直列に配置する(特公昭57-42678号)方法や②高温の燃焼ガスに大量の二次空気を混合して得た低温の燃焼ガス(380℃)を加熱触媒とする方法(特開昭60-246201号)等が提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

法は、総括伝熱係数が大きく、反応器をコンパクトに設計することができ、しかも、反応温度の制御が極めて容易であると言った特徴があり、既に、工業装置として実用化されている。しかも、熱媒循環ポンプ等の付帯設備を要し、改質反応装置としてはかなり複雑で高価なものになると言った欠点がある。

改質反応器(管)の中に、燃焼ガス発生装置を一体の装置として組み込んで、熱媒油を用いることなく、直接に燃焼ガスで触媒管を加熱するように設計すると、熱媒油ポンプ等の付帯設備が不要で、極めて簡単な改質反応装置となるため、既に、燃料電池用燃料改質装置やメタノール燃料自動車用オンボードリフォーマー・ミソク装置等としての種々の提案がなされている(特公昭54-23683号、特開昭62-70202号、特開昭63-138260701号、特開昭63-138301号、特開昭63-138306号等)。しかし、燃焼ガスによる触媒管の加熱は、熱媒油を用いた場合に比べて総括伝熱係

上記①の方法では、触媒寿命の長期化、換気性は改善されるが、反応装置が2系列となるため改質装置が複雑になり、コンパクト化が難しく、一方、②の方法では負荷追従性はかなり改善されるものと期待されるが、大量の二次空気を必要とするため、所要動力が大きくなり、安価な水素ガスを得ることが極めて困難であるものと推測される。

また、通常一般に、公害防止、並びに、省エネルギー等の観点から、燃焼ガス発生装置用燃料として灯油、および、或いは、メタノール、および、水素精製装置(PSA)のパージガスが使用されている。しかし、一般に、通常、起動時にはパージガスが利用が出来ないために燃焼ガスの組成が異なり、管外側の伝熱係数が変化する。また、負荷変動時には、管内外の伝熱係数が変化するため、触媒層の温度分布を改質触媒の最適使用温度範囲内に制御することが困難であり、改質触媒の性能を最大限に発揮させることができないと言った欠点がある。

原料ガスへッダー4を経て、流路14と流路15に分岐・分割される。流路14に分岐された原料ガスは、原料ガス過熱器5に導かれて燃焼ガス発生装置(2)10によって最適温度に再加熱された燃焼ガスによって加熱されて過熱ガスになる。過熱ガスは、流路15、流量制御弁Aからの原料ガスと合流・混合して、或いは、合流・混合することなく、改質反応に最適の温度に調節・制御されて原料混合ガス入口ヘッダー7を経て改質反応管6に導かれて改質反応を起こして反応生成ガスになる。

改質反応によって生成した反応生成ガスは、反応ガス出口ヘッダー8、流路16を経て反応生成ガスとして取り出されて次工程へ送られて精製されて、或いは、そのまま適宜に利用される。

燃焼ガス発生装置(1)1で発生した高温の燃焼ガスは、先ず、原料蒸発器2で原料メタノール・水混合液を蒸発・気化させたのち燃焼ガス発生装置(2)10で所定の温度に再加熱されて原料

燃焼ガスの温度を制御・調節する方法で極めて容易に、しかも、高精度に改質反応温度、即ち、触媒層の温度分布を所定の温度範囲内に制御・調節できることを見出した。本発明者は、本知見を基にして、読者改良研究を重ねて完成させたものである。

以下、本発明を工程図に基づいて、更に具体的に説明する。第1図は、本発明によるメタノール改質反応装置の工程図であり、第2図は本発明の実施例による基本構成図であると共に、好ましい実施態様の具体的な例である。

原料貯槽(第1図では省略されている)から定量ポンプ(第1図では省略されている)、流路12を経て供給された原料メタノール・水混合液は、原料予熱器9に導かれて改質反応管群への熱の供給を終えた低温の燃焼ガスによって加熱されて大凡140℃にまで予熱される。予熱された原料メタノール・水混合液は、流路13、混合液へッダー3を経て原料蒸発器2に導かれて高温の燃焼ガスにより加熱されて蒸発・気化し、

しい。なお、燃焼ガス発生装置(2)10と原料過熱器5は、燃焼ガス流路17の中に設けるのが好ましい。

また、改質反応管6と原料予熱器9は、原料蒸発器2とは分離して別途の同一の同心円筒容器内に、内側に改質反応管6を複数個の反応管群として、外側に原料予熱器9を蛇管・コイルとして配置すると共に、改質反応管と原料予熱器との間に隔壁11を設けて隔離して燃焼ガスの流路を規制して、燃焼ガスの流れ方向に温度勾配を明確に設けるのが好ましい。

本発明を実施するとき、燃焼ガス発生装置1は、一般に、第2図に例示したように、メイスン・チタニウムの容易さの観点から同心円筒容器内の上部に配置される。従って、通常、燃焼ガスの流れ方向は、先ず、内筒を上から下へ流れて燃焼ガス温度の均一化が図られたのち、原料蒸発器に至り、原料蒸発管群を下から上に流れるようにに設計されるが、必ずしもこれに限定されるものではなく、所望によって、燃焼ガス発生装

料過熱器5に至り、原料ガスを過熱して自らは中温の燃焼ガスとなって改質反応器6に導かれる。中温の燃焼ガスは、改質反応管群を加熱して反応熱を与えて低温の燃焼ガスとなり、原料予熱器9に導かれて保有する残余の熱量を原料メタノール・水混合液の顕熱として与えたのち流路18より大気中に排出される。

本発明を実施するとき、原料メタノール、および、水は、予め原料貯槽内で所定の割合に均一に混合しておいても良いし、或いは、別々に貯蔵しておいて常法に従って流路12内で所定の割合に均一に混合しても良く任意である。

また、第2図に例示するように、燃焼ガス発生装置(1)1と原料蒸発器2は、同一の同心円筒容器内に、内側に燃焼ガス発生装置(1)1を、外側に原料蒸発器2を複数個の管群として配置すると共に、燃焼ガス発生装置(1)1と原料蒸発器2との間に隔壁11を設けて隔離し、原料蒸発管群への高温の燃焼ガスの直接的な接触の防止と燃焼ガスの流れ方向を明確に規制するのが好ま

を原料として共沈法で調製した共沈懸液にアルミニウムを加えて焼成したのち  $3.0 \phi \times 3.0 \text{mm}$  の円柱状に成形した銅-亜鉛-アルミニウム系触媒（触媒組成 原子比 Cu:Zn:Al=1.00:0.75:0.25、特開昭59-189937号 実施例1 参照）の2を、呼び径B  $1.1/4$  インチ、長さ2.4inの各改質反応管（48本）に充填し、常法に従って水素ガスで触媒を還元して服活させた活性化メタノール改質触媒を使用した。

実施例1は、燃焼ガス発生装置(1)1用燃料として灯油のみを使用した場合で、当該装置の冷起動時を想定したものである。先ず、当該装置内を水素ガスで置換したのち、常法に従って燃焼ガス発生装置(1)1に点火した。徐々に当該装置が暖められて約30分の後に改質触媒層の温度が230～260℃に、改質ガス出口ヘッダ温度が260℃になった。

ここで、燃焼ガス発生装置(1)1の燃料流量を  $0.9 \text{ kg/h}$  に設定し、更に、燃焼ガス発生装置(2)10に点火したのち、原料メタノール-水

層を下部に配置して燃焼ガスの流れ方向の順序を逆にしても良い。

また、改質反応器、即ち、改質反応管群における燃焼ガスと原料ガス（反応ガスの流れ方向は、改質反応速度、換言すれば、吸熱速度の観点から、一般に、並流が好ましいが、使用する改質触媒の耐熱性能の如何によっては向流としても良く、任意である。なお、原料予熱器における原料メタノール-水混合液の流れ方向は燃焼ガスに対して向流とするのが好ましい。

以下、本発明の実施例を、第2図に示した改質反応装置を使用して実施した好適な例について説明する。なお、以下に例示した実施例は、単に本発明の効果を具体的に説明するためのものであって、これにより本発明の技術範囲が限定されるものではない。

#### 実施例1

以下第2図に示した改質装置を使用して実施した実施例によって、本発明をより詳細に説明する。以下の実施例では、硝酸銅と硝酸亜鉛と

混合液供給ポンプ（第2図では省略されている）を起動し、原料メタノール-水混合液（混合モル比  $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1.0:1.5$ ）を流路12、原料予熱器9、流路13、および、混合液ヘッダ-3を経由して原料蒸発器2に供給（流量  $10.0 \text{ kg/h}$ ）して気化させた。ここに気化した原料メタノール-水混合ガスは、流路14、および、流路15に分岐・分割された後、再び合流して、混合ガスヘッダ-8を経て改質反応器6に導かれて改質反応を開始した。

次いで、常法に従って改質反応系のガス圧力（改質反応圧力）を  $10 \text{ ata}$  に維持しながら、徐々に燃料流量、および、原料メタノール-水混合液流量を増量させて原料メタノール-水混合反応管の管壁温度が  $360^\circ\text{C}$  を越えないように、また、原料メタノール-水混合ガスの混合ガスヘッダ-8における温度が  $230^\circ\text{C}$  になるように、更にまた、触媒層の温度分布の幅が最小値になるように流量制御弁A、流量制御弁B、および、

〔以下空白〕

あった。

燃焼流量の調整・制御を行った。このようにして、原料メタノール-水混合液の供給を開始した時から約55分間の後に当該装置の運転状況は定常状態となり、流路16より毎時  $40.5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ （平均値）の改質ガスが得られた。引き続き、定常状態を保ちながら36時間改質反応実験を続けて第1表、および、第2表の結果（平均値）を得た。本実験におけるメタノール収化率（平均値）は99%で、燃料の消費量（平均値）は、燃焼ガス発生装置(1)  $1.2 \text{ kg/h}$ 、燃焼ガス発生装置(2)  $0.7 \text{ kg/h}$  で、改質反応器触媒層の温度分布は、触媒層の長さ方向に対して  $230 \sim 260^\circ\text{C}$ 、その変動幅は  $10 \sim 20^\circ\text{C}$  と実質的に一定であった。なお、改質反応装置円筒壁面からのヒートロスは大凡  $670 \text{ kcal/h}$  であった。

用する場合で、当該装置の通常の定常運転時を想定したものである。

実施例1において、燃焼ガス発生装置(1)1用の燃料として灯油の替わりに水素ガス精製装置からのバージガスを使用(必要に応じて灯油を補助燃料として併用した)し、原料メタノール-水混合液流量を59.0 kg/hに変更した以外

は、全て実施例1と同様にして72時間の連続改質反応を続けて、毎時100Nm<sup>3</sup>/hの改質ガスと、第3表、および、第4表の結果(平均値)を得た。本実験におけるメタノール転化率(平均値)97%であった。また、燃焼ガス発生装置(1)の燃料消費量(定常状態、平均値)は、バージガス34 Nm<sup>3</sup>/h、灯油0.0 kg/hであった。また、燃焼ガス発生装置(2)の燃料消費量(定常状態、平均値)は、灯油1.5 kg/hであった。改質反応器触媒層の温度分布は、触媒層の長さ方向に対して230~263℃で、その変動範囲は10~20℃と実質的に一定であった。なお、改質反応装置円筒壁面からのヒートロスは、大凡

使用して実施例2と同様に操作したところ、メ

タノール転化率(平均値)が80.9%と極めて

低い値となった。

(効果)

本発明によれば、改質反応触媒層の温度の制御を燃焼ガスの温度制御、更に具体的に言えば燃焼ガス発生装置(2)への燃料の供給量の制御によって実施することが出来るため、改質反応装置の構造が極めて簡単になり、その結果、運転操作が容易で、しかも、装置・機器の保守点検・整備の容易な、オンサイト型水素ガス発生装置となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のメタノール改質反応装置の工程図であり、第2図、および、第3図は、本発明によるメタノール改質反応装置の一実施例を示し、第2図はメタノール改質反応装置の断面図、第3図は第2図のa-a線断面図である。

1: 燃焼ガス発生装置(1)、  
2: 原料蒸発器、  
3: 混合液ヘッダー、

比較例1  
実施例2において、燃焼ガス発生装置(2)を使用することなく燃焼ガス発生装置(1)のみを

	ガス組成 (モル分率)	
	反応生成ガス	燃焼ガス
CH <sub>3</sub> OH	0.007	—
H <sub>2</sub> O	0.130	0.17
CO	0.010	—
CO <sub>2</sub>	0.209	0.27
H <sub>2</sub>	0.644	0.54
N <sub>2</sub>	—	—
O <sub>2</sub>	—	0.02

第4表 ガス組成

	燃料-水 / 水		燃焼ガス	
	入口	出口	入口	出口
原料蒸発器	140	164	510	—
原料過熱器	164	230	790	330
改質反応器	230	830	790	270
原料予熱器	100	140	—	—

第3表 各機器および燃焼ガスの温度

1,680 kcal/hであった。

実施例2  
実施例2は、燃焼ガス発生装置(1)1用燃料として水素ガス精製装置(ブレンディス・イングロブ製法)からのバージガスと灯油とを併

	ガス組成 (モル分率)	
	反応生成ガス	燃焼ガス
CH <sub>3</sub> OH	0.001	—
H <sub>2</sub> O	0.121	0.08
CO	0.009	—
CO <sub>2</sub>	0.213	0.09
H <sub>2</sub>	0.656	0.76
N <sub>2</sub>	—	—
O <sub>2</sub>	—	0.07

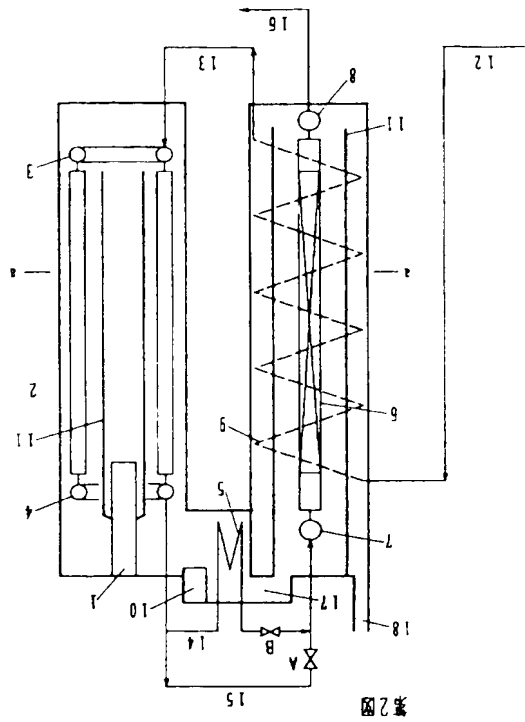
第2表 ガス組成

	燃料-水 / 水		燃焼ガス	
	入口	出口	入口	出口
原料蒸発器	140	164	440	—
原料過熱器	164	230	790	270
改質反応器	230	840	790	200
原料予熱器	100	140	—	—

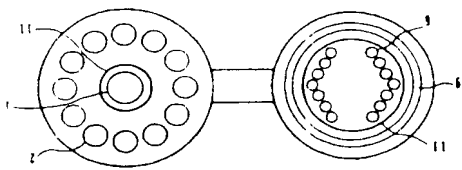
第1表 各機器および燃焼ガスの温度

- 4: 原料ガスヘッダー、  
 5: 原料ガス過熱器、  
 6: 改質反応器、  
 7: 原料ガス入口ヘッダー、  
 8: 反応ガス出口ヘッダー、  
 9: 原料予熱器、  
 10: 燃焼ガス発生装置(2)、  
 11: 隔壁、  
 A: 流量制御弁、  
 B: 流量制御弁

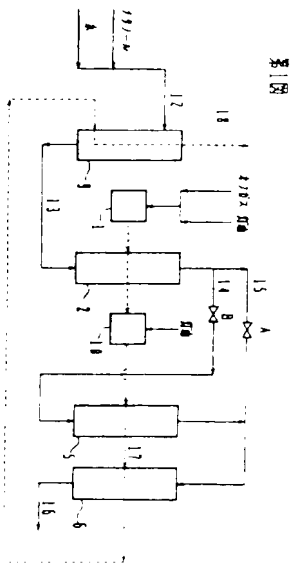
特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社  
 代理人 弁理士 小堀 真 文



第2図

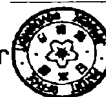


第3図



第4図





## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 03199102 A

(43) Date of publication of application: 30 . 08 . 91

(51) Int. Cl.

C01B 3/32

B01J 23/80

(21) Application number: 01338284

(71) Applicant: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

YAMAMOTO KAZUO

(72) Inventor:

(22) Date of filing: 28 . 12 . 89

(54) REFORMING DEVICE FOR METHANOL

obtained

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&amp;Japio

PURPOSE: To facilitate operation and the maintenance and inspection of device and equipment at the time of reforming a methanol-water mixed vapor in the presence of a catalyst with a combustion gas by controlling the reforming temp. with the control of the temp. of the reheated combustion gas.

CONSTITUTION: The preheated raw material of a methanol-water liq. mixture is introduced into a raw material evaporator 2 through a passage 13 and a liq. mixture header 3, heated by a high temp. combustion gas, vaporized, passed through a raw gas header 4 and separated into a passage 14 and a passage 15. The raw gas in the passage 14 is introduced into a raw gas superheater 5, heated by the combustion reheated to an optimum temp. by a combustion gas generator 10 and superheated. The superheated gas is joined to the raw gas from the passage 15 and a flow control valve A and mixed or the superheated gas is adjusted to an optimum temp. for the reforming reaction without being joined or mixed and introduced into a reforming reaction tube 6 through a raw gas mixture inlet header 7 to cause a reforming reaction, and the gaseous reaction product is

